

PAT-NO: JP409001950A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09001950 A

TITLE: PROTECTIVE LAYER IMPARTING MATERIAL

PUBN-DATE: January 7, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TATEISHI, TOMOYOSHI

USUI, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP07159184

APPL-DATE: June 26, 1995

INT-CL (IPC): B41M005/40, B32B007/06 , B32B027/00 , B32B027/10 , B32B027/16
; B41M005/26 , B41M007/00-, G03C011/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a protective layer imparting material capable of giving durability such as excellent wear resistance to a protected layer imparting material and giving excellent color developing properties and gloss to an image by releasably providing a layer containing a radiation curable compound capable of becoming a resin by curing on a support.

CONSTITUTION: This protective layer imparting material adapted for an ID card such as an identification certificate releasably provides a layer containing radiation curable compound capable of becoming a resin by curing on a support. Such a protective layer imparting material forms a protective layer on an image surface by superposing a protected layer imparting material and a curable protective layer imparting layer, then curing the curable layer imparting layer, and releasing the protective layer from the support of the protective layer imparting material. The radiation curable compound has

addition polymerizability or ring opening polymerizability. As the compound having the ring opening polymerizability, a compound having an ethylenic unsaturated bond is used, and as the compound having the ring opening polymerizability, a compound having an epoxy group is used.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-1950

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|--------------|--------|
| B 4 1 M 5/40 | | 7416-2H | B 4 1 M 5/26 | E |
| B 3 2 B 7/06 | | | B 3 2 B 7/06 | |
| 27/00 | | | 27/00 | B |
| | | | | G |
| 27/10 | | | 27/10 | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|----------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平7-159184 | (71) 出願人 | 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)6月26日 | (72) 発明者 | 立石 朋美 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 臼井 英夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内 |

(54) 【発明の名称】 保護層付与材料

(57) 【要約】

【目的】 被保護層付与材料に耐久性、特に耐摩擦性に優れた保護層を形成できる保護層付与材料を提供する。

【構成】 支持体の上に硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けたことを特徴とする保護層付与材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の上に硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けたことを特徴とする保護層付与材料。

【請求項 2】 被保護層付与材料に請求項 1 記載の保護層付与材料を貼り合わせた後で放射線で硬化させ、支持体を剥離することを特徴とする保護層付与方法。

【請求項 3】 被保護層付与材料に請求項 1 記載の保護層付与材料を貼り合わせ、支持体を剥離した後、放射線で硬化することを特徴とする保護層付与方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は保護層付与材料に関し、更に詳しくは画像等の記録を有する被保護層付与材料に優れた耐摩擦性等の耐久性を与え、更に画像等に優れた発色性や光沢を与えることができる保護層付与材料及びこれを用いた保護層付与方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】保護層付与材料とは、予め画像等の情報を記録された被保護層付与材料及び／または未記録の被保護層付与材料の表面に保護層を形成することで、被保護層付与材料の画像面及び／または未記録面を外からの衝撃や擦れ、光、熱、重ねる対象物等の影響から保護する材料である。ここでいう、被保護層付与材料とは、傷付き易い材料や、擦れ易い材料、光、熱、圧力、空気

(酸素等の気体等)、溶剤(水、アルコール等)からの表面に対する影響を避けたい材料等で、表面の保護や補強をしたい材料である。例えば、写真やプリントやテレホンカードや I D カード等のような各種記録材料、各種プラスチック製品(ケース、棚等)、各種雑貨品(靴、本、鉛筆等)、各種布製品(靴、衣類等)、各種金属製品(看板、鉄板等)、各種陶器(茶碗、タイル等)等がある。各種記録材料としては、写真記録材料、印刷材料、昇華型熱転写記録材料、溶融型熱転写記録材料、熱転写記録材料、インクジェット材料、感熱材料、製版印刷材料等が挙げられる。

【0003】近年、免許証類、身分証明証、会員証、名刺等の I D カードの普及に伴って、表面の画像情報等を保護するための研究が行われている。本特許の材料で保護層を形成すると、I D カードの表面保護に対する効果が認められた。以下、I D カードの表面保護について記載するが、本特許の材料の表面保護効果はこれに限定されるものではない。これらの I D カードは、しばしば本人の確認用に顔写真がその表面に形成されている。特にカラーの画像が有効に用いられている。また顔写真に限らず、各種認識用に、図形、記号等を色相に変えて記録する等の利用が行なわれている。また、上記の各種の色相が利用されるフルカラー画像の他に、文字、記号等が形成される。これらの文字、記号は C I マークのように I D カード毎に同じ場合もあるが、氏名；日付等のよう

にそれぞれの I D カードで異なる場合も多い。従来、前記のような I D カードは銀塩写真法により形成されることが多かった。しかしこの方法は露光、現像、貼付けなどの複雑な工程を要し、迅速に I D カードを作成するには適切な方法とはいえない。このような事情から、熱転写型 I D カードの利用が行なわれている。最近では、熱転写方式を用い、カラービデオカメラで電子的に形成された画像からプリントを得るための熱転写画像記録システムが開発されてきている。熱転写画像記録システムでは、色分解された画像を電気信号に変換し、この信号をプリンターに電送し、熱転写フィルムを受像材料に面と面とを重ね合わせ、サーマルヘッドを用い、電送された信号に応じて通電され加温される。熱転写フィルムは裏面からサーマルヘッドにより加熱される。カラー画像の場合は、この操作をイエロー、マゼンタ、シアン及び場合により黒の熱転写フィルムを順次用いて、加熱を行い画像を記録する。このような熱転写方式は大別すると、それらの熱転写層が加熱によって軟化して画像状に受像材料に熱転写される、いわゆるワックスタイプの熱転写方式と、加熱によって熱転写層中の色素が昇華(熱移行)して色素のみが画像状に受像材料に熱転写する、いわゆる昇華タイプの熱転写方式とに大別される。この方法で作成した I D カードの顔写真や記号、文字等の記録情報は表面層に形成されるため、外の影響を非常に受けやすく、特に衝撃や擦れ、光、熱、重ねる対象物等の影響を受けるので、I D カード表面の記録情報を保護する必要があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述した記録材料、特に身分証明書等の I D カードは、磁気等で認識する箇所が設けられており、この箇所を認識させる時機械に擦り付けたり、提示する時にケースや洋服の中から何度も取り出したり、持ち歩いている際に他の金属製品等と擦れてしまうなど使用時や保存時の耐久性、特に耐摩擦性が要求されるが、顔写真や文字や数字等の画像は耐久性、特に耐摩擦性が劣っているために、記録部及び／または記録してない部分等が損傷し、情報を読み取れない等の欠点があった。このような問題点を解決する方法としては、従来より形成された画像面に透明フィルムをラミネートする方法が行われているが、この方法はカード全体にラミネートする為、カードにカールが生じたり、剥がした時に接着面で均一に剥がし易く改ざんが容易にできたり、更にラミネートの操作上あまり薄い保護層は使用できず、従ってカード全体が厚くなるという問題がある。また、上記ラミネート方法に代えて、画像面に熱硬化性樹脂塗料や放射線硬化性樹脂塗料を塗布及び硬化させる方法もあるが、これらの方法は塗料中の溶剤が画像を侵し変褪色させる恐れがあったり、均一な塗布膜を形成しにくかったり、塗布液の保存中にゴミが混入したり、塗布時にゴミ等が付着してしまったりするという問

題がある。また、上記透明フィルムをラミネートする方法や、熱硬化性樹脂塗料や放射線硬化性樹脂塗料を塗布及び硬化させる方法に代えて、熱転写方式で保護層を画像面に熱転写（熱融着）させる方法もあるが、十分な強度を有する保護層を転写させることが困難で、これらの方法では保護層の耐久性、特に耐摩擦性を十分満足できないという問題がある。本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、簡便な操作で耐久性、特に耐摩擦性に優れた保護層が形成できる保護層付与材料及びこれを用いた保護層付与方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、支持体の上に硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料、及び被保護層付与材料に貼り合わせた後で放射線で硬化させ剥離する保護層付与材料を用いる保護層付与方法又は、被保護層付与材料に貼り合わせ、支持体を剥離した後、放射線で硬化することを特徴とする保護層付与方法によって達成されることを見出した。

【0006】以下に本発明の保護層付与材料について説明する。本発明の保護層付与材料は、予め画像等の情報を記録された被保護層付与材料及び／または未記録の被保護層付与材料と、熱及び／または圧力によって、被保護層付与材料と硬化性保護層付与層を重ね合し、それから、硬化性保護層付与層を硬化し、保護層付与材料の支持体から保護層を剥離することによって画像面上に保護層を形成する。又は、予め画像等の情報を記録された被保護層付与材料及び／または未記録の被保護層付与材料と、熱及び／または圧力によって、被保護層付与材料と硬化性保護層付与層を重ね合わせて保護層付与材料の支持体から保護層を剥離し、それから、硬化性保護層付与層を硬化することによって画像面上に保護層を形成する。

【0007】本発明の保護層付与材料の支持体としては従来知られている支持体のいずれもが使用できる。一般的な具体例を下記に挙げる。まず、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロースエステル、アセチルセルロース、弗素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリスルホン、セロファン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリスチレン、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／ビニルアルコール共重合体、アイオノマー、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂フィルム、各種のプラスチックフィルムまたはシートが使用される。更に、原紙

（非塗工紙）及び上質紙、アート紙、コート紙、キャス

トコート紙、バライタ紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂、またはエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂脂内添紙、板紙、セルロース繊維紙、ポリオレフィンコート紙（特にポリエチレンで両側を被服した紙）等の塗工紙も使用できる。合成紙（ポリオレフィン系、ポリスチレン系等の合成紙）や布等も使用することができる。上記支持体の樹脂フィルムは単独で用いても良いし、任意の組合せによる積層体も使用できる。これらの支持体の厚みは、一般に2～360 μ mの範囲であることが好ましく、5～100 μ mの範囲であることが更に好ましいが、支持体の材質によって取扱上の最適値が異なるため、上記範囲に制限されるものではない。また、必要に応じて剥離性を向上させる為の下塗り層を付与してもよい。上記支持体のうちでは、処理温度および処理圧力に耐えることのできるものが好ましく、紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエステル、ポリカーボネイト、ポリアミド等のフィルムが好ましい。なかでも、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートのフィルムが特に好ましい。

【0008】本発明の放射線硬化性化合物とは、放射線の照射によって付加重合性または開環重合性を有し樹脂になる化合物である。付加重合性を有する化合物としてはエチレン性不飽和結合を有する化合物、開環重合性を有する化合物としてはエポキシ基を有する化合物等が挙げられる。

【0009】本発明に使用することができる放射線硬化性化合物とは、炭素-炭素不飽和結合を一個以上有するエチレン性不飽和基を有する化合物であって、アクリロイル基、メタクリロイル基、エタクリロイル基、アクリルアミド基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基等を含む化合物のことである。具体的には、アクリル酸およびその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類およびそれらの誘導体等がある。上記放射線硬化性化合物は、単独で使用しても二種以上を併用してもよい。また、エポキシ環を一個もしくは二個以上有する化合物、例えばグリシジルアクリレートなどであってもよい。更には、これらの化合物は単量体もしくはオリゴマー、高分子量体であってもよい。以下、放射線硬化性化合物のうち、代表的なものを例示するが、これによって限定されるものではない。

【0010】（a）ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート

例えば、東亜合成化学工業（株）の商品名でいへば、アロニックスM-5300、M-5400、M-5500、M-5600、M-5700、M-6100、M-

6200、M-6300、M-6500、M-7100、M-8030、M-8060、M-8100、大阪有機化学工業(株)の商品名でいえばビスコート700、3700、日本化薬(株)の商品名でいえばカヤラッドHX-220、HX-620が挙げられる。

【0011】(b) エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート

例えば、新中村化学(株)の商品名でいえばNKエステルEA-800、EPM-800、大阪有機化学工業

(株)の商品名でいえばビスコート600、540、サ
ンノプロ(株)の商品名でいえばフォトマー3016、
3082等が挙げられる。

【0012】(c) ウレタンアクリレート、ウレタンメ
タクリレート

例えば、東亜合成化学工業(株)の商品名でいえばアロ
ニックスM-1100、M-1200、M-1210、
M-1250、M-1260、M-1300、M-13
10、大阪有機化学工業(株)の商品名でいえばビスコ
ート812、823、832、新中村化学(株)の商品
名でいえばNKエステルU-4HA、U-108A、U
-122A、U-200AX、U-340A、U-10
84A、U-4HA、U-6HA、U-324A、UA
-100が挙げられる。

【0013】(d) 単官能アクリレート、単官能メタク
リレート

例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブ
チルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタ
クリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エトキシ
エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレ
ート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒド
ロキシプロピルアクリレート、フルフリルアクリレ
ート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシ
エチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シ
クロヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、
トリシクロデカニルオキシアクリレート、ノニルフェ
ニルオキシエチルアクリレート、1、3-ジオキソランア
クリレート、グリジルメタクリレート、N、N-ジメ
チルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミ
ノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチ
ルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート等。エ
チレンオキシド変性フェノキシ化りん酸アクリレート、
エチレンオキシド変性ブトキシ化りん酸アクリレート、
この他に東亜合成化学工業(株)の商品名でいえばアロ
ニックスM-101、M-102、M-111、M-1
13、M-114、M-117、M-120、M-15
2、M-154等、新中村化学(株)商品名でいえばM
KエステルM-20G、M-40G、M-90G、M-
230GCB-1、SA、S、トボレンM、MKエステ
ルAMP-18G、AMP-20G、AMP-60G、
AM-90G、A-SA、LA等が挙げられる。

【0014】(e) 多官能アクリレート、多官能メタク
リレート、多官能オリゴマー

例えば、1、6-ヘキサンジオールジアクリレート、
1、6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペン
チルグリコールジアクリレート、ブタンジオールジメタ
クリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレ
ート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジェ
チレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコ
ールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタク
リレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、
ブタンジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメ
チロールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジ
メタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレ
ート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペ
ンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリ
スリトールペンタアクリレート、イソシアヌル酸ジアク
リレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペ
ンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリス
リトールテトラメタクリレート、イソシアヌル酸トリア
クリレート、トリメチロールプロパントリアクリレ
ート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペン
タエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキシ
ド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロ
ピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリ
レート、プロピレンオキシド変性ジペンタエリスリト
ールポリアクリレート、エチレンオキシド変性ジペンタエ
リスリトールポリアクリレート、ポリオキシアルキレン
化ビスフェノールAのジメタクリレート、ポリオキシエ
チレン化ビスフェノールAのジアクリレート、2-(2-
ヒドロキシ-1、1-ジメチルエチル)-5-ヒドロ
キシメチル-5-エチル-1、3-ジオキサンジアクリ
レート、2-(2-ヒドロキシ-1、1-ジメチルエチ
ル)-5、5-ジヒドロキシメチル-1、3-ジオキサ
ントリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピ
レンオキサイド付加物のトリアクリレート、ジペンタエ
リスリトールのカプロラクトン付加物のヘキサアクリレ
ート、ヒドロキシポリエーテルのポリアクリレート等が
あげられる。

【0015】東亜合成化学工業(株)の商品名でアロニ
ックスM-210、M-215、M-220、M-23
0、M-233、M-240、M-245、M-30
5、M-309、M-310、M-315、M-32
0、M-325、M-330、M-400、TO-45
8、TO-747、TO-755、THIC、TA2、
日本化薬(株)の商品名でいえばカヤラッドTC-11
0S、TC-120S、HDDA、NPGDA、TPG
DA、PEG400DA、MANDA、HX-220、
HX-620、R-551、R-712、R-604、
R-167、TPA-320、TPA-330、PET
-30、カヤラッドD-310、D-330、カヤラッ

FDPHA、カヤラッドDPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、新中村化学(株)商品名でいえばNKエステル1G、2G、3G、4G、5G、14G、23G、BG、HD、NPG、APG-400、APG-700、A-BPE-4、701A、TMPT、A-TMPT、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMMT、9PG、701、BPE-100、BPE-200、BPE-500、BPE-1300、A-200、A-400、A-600、A-HD、A-NPG、APG-200、A-BPE-100、701-A、A-BPP-3等が挙げられる。

【0016】(f) その他

例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルピロリドン等が挙げられる。特に、ポリオールの不飽和エステル類、例えば、エチレンジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、アクリロイルモルフォリン等のモノマーを挙げることができる。これらは、分子内に不飽和結合が二個以上あってもよい。

【0017】本発明の放射線硬化性化合物の開環重合性を有する化合物として、エポキシ基を有する化合物の具体例を挙げる。

(a) エポキシ基含有のグリシジルエーテル

例えば、共栄社化学(株)の商品名でいえばエポライトM-1230、40E、200E、400E、70P、200P、400P、1500NP、1600、80MF、100MF、4000、3002、FR-1500を挙げることができる。

【0018】好ましい本発明の放射線硬化性化合物は、多官能の単量体またはオリゴマーまたは高分子量体であって、分子鎖の末端あるいは側鎖にアクリレート基を有するポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエーテル、ポリカーボネートのプレポリマー等である。特に好ましくは、アクリレート基を有するポリエステル(ペンタエリスリトールアクリレート等)、アクリレート基を有するポリウレタン(新中村化学(株)の商品名、NKエステルU-108A、U-6HA)である。

【0019】本発明の放射線硬化性組成物中には光反応開始剤を用いることが出来る。光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類(ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン等)、ベンゾイン類、チオキサントン類、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾ化合物等々を挙げることができる。これらの詳細については「紫外線硬化システム」(1989年、総合技術センター)第63頁~第147頁等に記載されている。開環重合用の重合開始剤として、カチオン重合開始剤を挙

げることができる。カチオン重合開始剤の例としては、芳香族オニウム塩、周期表第V a族元素のスルホニウム塩を挙げることができる。芳香族オニウム塩としては、具体的には、周期表第V a族元素の塩、例えばスルホニウム塩(例えばヘキサフルオロリン酸トリフェニルフェナシルホスホニウム等)、周期表第V I a族元素の塩、例えばスルホニウム塩(例えばテトラフルオロホウ酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルホスホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリス(4-チオメトキシフェニル)スルホニウムおよびヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム等)、及び周期表第V I I a族元素の塩、例えばヨードニウム塩(例えば塩化ジフェニルヨードニウム等)を挙げることができる。このような芳香族オニウム塩をカチオン重合開始剤に用いる場合、放射線硬化性化合物としてはエポキシ系の化合物が好ましい。これは、米国特許第4,058,401号、同第4,069,055号、同第4,101,513号及び同第4,161,478号公報に詳細に記述されている。周期表第V I a族元素のスルホニウム塩としては、ヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウムを挙げられる。

【0020】このような重合開始剤の含有量は、放射線硬化性化合物100重量部あたり0.5~30重量部が好ましく、特に2~20重量部が好ましい。放射線硬化性化合物100重量部あたり0.5重量部未満の場合は紫外線を照射したときに硬化速度が極端に遅くなる等の理由で好ましくない。

【0021】本発明の保護層付与材料の放射線硬化性化合物組成物はバインダーを含んでいてもよい。バインダーとしては放射線硬化性化合物組成物と相溶しても非相溶でもよく、一般に膜を形成しうる種々の樹脂を用いることができる。好ましくは、被保護層付与材料と接着性の良好な樹脂を用いる。バインダーと放射線硬化性化合物組成物とを適当な溶剤中に溶解または分散させて塗工液を調製し、前記した支持体の一方の面に、例えば約2~100 μ m、好ましくは5~40 μ mの乾燥膜厚になる塗布量で塗布乾燥して保護層を形成することによって得られる。このようなバインダー樹脂は、例えば放射線硬化性化合物組成物100重量部当たり約20~600重量部の割合で使用するのが好ましい。本発明において、上記の放射線硬化性化合物組成物およびバインダー樹脂を溶解または分散するための溶剤としては、従来公知の溶剤が自由に使用できる。

【0022】又、上記バインダー樹脂としては、このような目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使用することができ、通常耐熱性が高いものが選択される。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂(例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリスチレン-2-アクリロニトリル)、ポリ

ビニルピロリドンを始めとするビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂（例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイド、セルロース系樹脂（例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート水素フタレート、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート）、ポリビニルアルコール系樹脂（例えばポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの部分ケン化ポリビニルアルコール）、石油系樹脂、ロジン誘導体、クマロン-インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン）などが用いられる。

【0023】具体的には、バインダー樹脂のポリマーとしては次のような樹脂が挙げられる。

（イ）エステル結合を有するもの。

テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸等のジカルボン酸成分（これらのジカルボン酸成分にはスルホン酸基、カルボキシ基等が置換していてもよい）と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プルピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等の縮合により得られるポリエステル樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート等のポリアクリル酸エステル樹脂またはポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレンアクリレート樹脂、ビニルトルエンアクリレート樹脂等。具体的には特開昭59-101395号、同63-7.9.7.1号、同63-7.9.7.2号、同63-7.9.7.3号、同60-294862号に記載のものを挙げることができる。また、市販品としては東洋紡製のバイロン290、バイロン200、バイロン280、バイロン300、バイロン103、バイロンGK-140、バイロンGK-130、花王製のATR-2009、ATR-2010、ユニチカ製のエリーテルUE3500、UE3210、XA-8153、日本合成化学製のポリエスターTP-220、R-188等が使用できる。

【0024】（ロ）ウレタン結合を有するもの。

ポリウレタン樹脂等。

（ハ）アミド結合を有するもの。

ポリアミド樹脂等。

（ニ）尿素結合を有するもの。

尿素樹脂等。

（ホ）スルホン結合を有するもの。

ポリスルホン樹脂等。

（ヘ）その他極性の高い結合を有するもの。

ポリカプロラクトン樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル樹脂等。

（ト）その他

ポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリ酢酸ビニルをケン化し、ポリビニルアルコールとし、これにブチルアルデヒドを反応させて合成される。市販品として、電気化学工業（株）製、積水化学（株）製等のものが知られている。本発明に用いるポリビニルブチラールとしては、ポリビニルブチラール含有量が70重量%以上、平均重合度500以上のものが好ましく、更に好ましくは平均重合度1000以上である。市販の商品としては電気化学工業（株）製デンカブチラール3000-1、4000-2、5000A、6000C、積水化学（株）製エスレックBL-1、BL-2、BL-3、BL-S、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BH-3、BX-1、BX-7が優れている。上記のような合成樹脂に加えて、これらの混合物あるいは共重合体等も使用できる。具体的な共重合体としては、ポリ酢酸ビニル-ポリ塩化ビニル共重合樹脂を挙げることができる。また、アクリル樹脂やメタクリル樹脂も挙げられる。アクリル樹脂としては、市販の商品名では、三菱レイヨン（株）製ダイヤナールSE-5437、SE-5102、SE-5377、SE-5649、SE-5466、SE-5482、HR-169、124、HR-1127、HR-116、HR-113、HR-148、HR-131、HR-470、HR-634、HR-606、HR-607、LR-1065、574、143、396、637、162、469、216、BR-50、BR-52、BR-60、BR-64、BR-73、BR-75、BR-77、BR-79、BR-80、BR-83、BR-85、BR-87、BR-88、BR-90、BR-93、BR-95、BR-100、BR-101、BR-102、BR-105、BR-106、BR-107、BR-108、BR-112、BR-113、BR-115、BR-116、BR-117、BR-118等を挙げることができる。

【0025】本発明に用いられる水溶性バインダーとしては公知の種々の水溶性及び／または水分散性ポリマーを使用しうるが、硬膜剤により架橋反応しうる基を有する水溶性のポリマーが好ましく、中でもポリビニルアルコール類やゼラチン類が特に好ましい。水溶性バインダーの分子量は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が適当であり、特に $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ が好ましい。塗布量は本発明の無機の固体微粒子1重量部に対し、0～50重量部が適当であり、0～30重量部が好ましい。

【0026】本発明の剥離可能に設けた放射線硬化性化合物を含有する硬化性保護層は2層以上の層で構成してもよい。その場合、支持体に近い方の層は保護層を形成した時には最外層になるので、ガラス転位点の高い合成樹脂を用いたり、マット剤や硬膜剤等を用いて膜面が傷つきにくい構成にすることが望ましい。また、支持体に近い方の層には剥離層を設けてもよい。剥離層として

は、硬化性保護層の構成に従い、任意の材料を剥離可能に設けることができる。支持体に遠い方の層はガラス転位点のより低い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤及び／またはマット剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで保護層を付与したい材料との接着性を向上する構成にして、その上に硬化性保護層を保護し、保護層の付与時には剥離してしまうフィルムを設け、表面のベタツキ、他の物質との接着、自他の材料とのブロッキング等の故障を防止する構成にしてもよい。また、支持体に遠い方の層はガラス転位点のより高い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤及び／またはマット剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで保護層を付与したい材料との接着性を低下しない範囲で表面のベタツキ、他の物質との接着、自他の材料とのブロッキング等の故障を防止する最適点を設計した構成することが望ましい。また、放射線硬化性化合物の硬さや、相対する保護層を付与したい材料との接着性を向上させるために、含有量を変えた構成にするのが好ましい。

【0027】本発明の用いる放射線硬化性化合物を含有する硬化性保護層は硬膜剤によって硬化されていてもよい。有機溶剤系のポリマーを硬化する場合には、特開昭 61-199997号、同 58-215398号等に記載されている硬膜剤が使用できる。ポリエステル樹脂に対しては特にイソシアネート系の硬膜剤の使用が好ましい。水溶性ポリマーの硬化には、米国特許第 4, 678, 739号第 41 欄、特開昭 59-116655号、同 62-245261号、同 61-18942号等に記載の硬膜剤が使用に敵している。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド等）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N, N'-エチレンビス（ビニルスルホン）アセタミド）エタン等）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素等）、あるいは高分子硬膜剤（特開昭 62-234157号等に記載の化合物）が挙げられる。

【0028】本発明における放射線硬化性化合物組成物中には酸化防止剤、帯電防止剤、分散剤、安定剤、顔料、滑剤、マット剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせ加えることができる。放射線硬化性化合物組成物中には、硬化を阻害しても実用上差し支えない範囲で褪色防止剤を用いてもよい。褪色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物（例えばヒンダードフェノール類）、ヒドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭 61-159644号記載の化合物も有効である。

【0029】紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物（米国特許第 3, 533, 794号等）、4-チアゾリドン系化合物（米国特許 3, 352, 681

号等）、ベンゾフェノン系化合物（特開昭 56-2784号等）、その他の特開昭 54-48535号、同 62-136641号、同 61-88256号等に記載の化合物がある。また、特開昭 62-260152号記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。金属錯体としては、米国特許第 4, 241, 155号、同第 4, 245, 018号第 3～36 欄、同第 4, 254, 195号第 3～8 欄、特開昭 62-174741号、同 61-88256号（27）～（29）ページ、特開平 1-75568号、特開昭 63-199248号等に記載されている化合物がある。

【0030】有用な褪色防止剤の例は特開昭 62-215272号（125）～（137）ページに記載されている。保護層付与材料の放射線硬化性化合物組成物中、硬化を阻害しないように予め保護層付与材料より、保護層が付与される前に被保護層付与材料に含有させておいてもよいし、褪色防止剤供与材料等から転写させる等の方法で外部から被保護層付与材料に供給するようにしてもよい。上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせ使用してもよい。

【0031】保護層付与材料の放射線硬化性化合物組成物中の構成層には塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を用いることができる。これらの具体例は特開昭 62-173463号、同 62-183457号等に記載されている。また、離型剤、褪色防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、その他の疎水性化合物を水溶性バインダー中に分散する際には、分散助剤として界面活性剤を用いるのが好ましい。この目的のためには、上記の界面活性剤の他に、特開昭 59-157636号の 37～38 ページに記載の界面活性剤が特に好ましく用いられる。

【0032】保護層付与材料にはマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリメタクリレート等の特開昭 61-88256号（29）頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズ等の特開昭 63-274944号、同 63-274952号記載の化合物がある。

【0033】保護層付与材料には、スベリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭 57-9053号第 8～17 欄、特開昭 61-20944号、同 62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油等のオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂等の固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0034】本発明において、保護層付与材料は保護層

の支持体に近い層及び／または剥離層中に離型剤を含有させてもよい。離型剤としては、ポリエチレンワックス、アミドワックス、シリコン系樹脂の微粉末、フッ素系樹脂の微粉末等の固形あるいはワックス状物質：フッ素系、リン酸エステル系等の界面活性剤：パラフィン系、シリコン系、フッ素系のオイル類等、従来公知の離型剤がいずれも使用できる。シリコンオイルとしては、無変性のもの以外にカルボキシ変性、アミノ変性、エポキシ変性、ポリエーテル変性、アルキル変性等の変性シリコンオイルを単独あるいは2種以上併用して用

いることができる。その例としては、信越シリコン(株)発行の「変性シリコンオイル」技術資料の6～18B頁に記載の各種変性シリコンオイルを挙げることができる。有機溶剤系のバインダー中に用いる場合は、このバインダーの架橋剤と反応しうる基(例えばイソシアネートと反応しうる基)を有するアミノ変性シリコンオイルが、また水溶性バインダー中に乳化分散して用いる場合は、カルボキシ変性シリコンオイル(例えば信越シリコン(株)製：商品名X-22-3710)あるいはエポキシ変性シリコンオイル(例えば信越シリコン(株)製：商品名KF-100T)が有効である。

【0035】本発明において保護層付与材料は、支持体や保護層、剥離層、接着層等の各層間に中間層を有してもよい。中間層は構成する材質により、クッション層、色素等の拡散防止層のいずれか又はこれらの2つ以上の機能を備えた層であり、場合によっては接着剤の役目も兼ねている。色素等の拡散防止層は、特に熱移行性色素が支持体に拡散するのを防止する役目を果たすものである。この拡散防止層を構成するバインダーとしては、水溶性でも有機溶剤可溶性でもよいが、水溶性のバインダーが好ましく、その例としては前述の保護層付与材料のバインダー、またはゼラチン等が好ましい。

【0036】本発明において、保護層付与材料を構成する保護層、クッション層、拡散防止層、接着層等には、シリカ、クレイ、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトボン、酸化チタン、アルミナ等の微粉末を含有させてもよい。

【0037】本発明の保護層付与材料の保護層の支持体への塗布するは、保護層形成用塗工液を、ダブルロールコート、スリットコート、エアナイフコート、ワイヤーバーコート、スライドホッパー、スプレーコーティング、ブレードコート、ドクターコート、スクイズコート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、エクストロージョンコート、カーテンコート、ダイコート、グラビアロールによる塗工法、押し出し塗布法、ロール塗布法等の公知の方法を用いて塗布することができる。

【0038】本発明の被保護層付与材料と保護層付与材

料を重ね合わせる方法としては、熱及び／又は圧力を用いる。熱及び／又は圧力は、一般の熱ヒートローラー、ラミネーター、ホットスタンプ、電熱板、サーマルヘッド、レーザー等を用いることができる。

【0039】本発明の硬化性保護層の硬化方法について一般的な例を挙げるが、以下に限定されない。電子線照射を用いる場合は、透過力、硬化力の面から加速電圧が100～1000KVであり、より好ましくは100～300KVの電子線加速器を用い、ワンパスの吸収線量が0.5～20Mradになるようにすることが好ましい。加速電圧、あるいは電子線照射量がこの範囲より低いと電子線の透過力が低過ぎて支持体の内部まで十分な硬化が行われず、またこの範囲より大き過ぎるとエネルギー効率が悪化するばかりでなく、支持体の強度低下や樹脂、添加剤の分解等品質上好ましくない影響が現れる。電子線加速器としては、例えば、エレクトロカーテンシステム、スキャンニングタイプ、ダブルスキャンニングタイプ等のいずれでもよい。なお、電子線照射に際しては酸素濃度が高いと電子線硬化樹脂の硬化が妨げられるため、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度を600ppm以下、好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気中で照射することが好ましい。

【0040】紫外線照射の場合は、80W/cm以上のランプを用いることが好ましい。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等があり、オゾン発生が少ないオゾンレスタイプもある。

【0041】熱によって硬化する場合は、一般の熱ヒートローラー、ラミネーター、ホットスタンプ、電熱板、サーマルヘッド、レーザー等を用いることができる。これは、被保護層付与材料と保護層付与材料を重ね合わせる場合に用いた方法と同一のものであっても、異なってもよい。

【0042】前述したレーザー光として、例えば、アルゴンやクリプトンのようなイオンガスレーザー、銅、金及びカドミウムのような金属蒸気レーザー、ルビーやYAGのような固体レーザー、または750～870nmの赤外域で放出するガリウムヒ素のような半導体レーザー等のレーザーが使用できる。しかしながら実際的には、小型、低コスト、安定性、信頼性、耐久性及び変調の容易さの点で半導体レーザーが有効である。レーザーを用いるシステムでは、保護層付与材料はレーザー光を強く吸収する材料を含有することが好ましい。熱転写色素供与材料にレーザー光を照射すると、この吸収性材料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、すぐ近くの放射線硬化性化合物にその熱を伝達し、硬化される温度まで加熱される。この吸収性材料は放射線硬化性化合物の被保護層付与材料との接着面に層を成して存在し、及び／または放射線硬化性化合物と混合される。レーザービームは保護層付与面の形状を表す電気信号で変調され、

15

必要ある領域の保護層のみが加熱、硬化されて保護層を形成する。

【0043】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、以下の具体例に限定されるものではない。

【0044】実施例

被保護層付与材料の作製：(1)～(6)

〔熱転写色素供与材料(1)の作成〕片面に熱硬化アク*

(熱転写色素供与層塗布用インク組成物)

イエロー層用インク組成物

色素(下記化合物1)

3 (g)

ポリビニルブチラール(デンカブチラール5000A

電気化学工業製)

3 (g)

シリコーンオイル(信越化学製KF-96)

0.05 ml

トルエン

50 ml

メチルエチルケトン

50 ml

ポリイソシアネート(武田薬品製タケネートD110N)

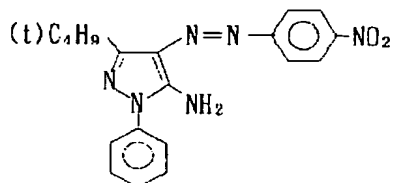
0.05 ml

【0045】

【化1】

※【0046】

20



※

マゼンタ層用インク組成物

色素(下記化合物2)

3 (g)

ポリビニルブチラール(デンカブチラール5000A

電気化学工業製)

3 (g)

シリコーンオイル(信越化学製KF-96)

0.05 ml

トルエン

50 ml

メチルエチルケトン

50 ml

ポリイソシアネート(武田薬品製タケネートD110N)

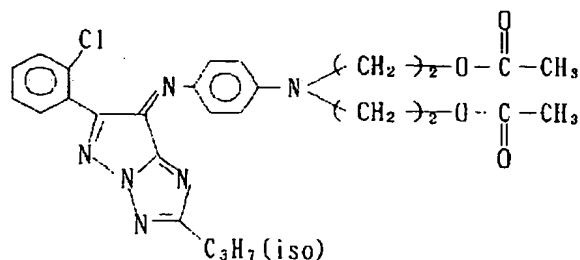
0.05 ml

【0047】

【化2】

★【0048】

40



★

シアン層用インク組成物

色素(下記化合物3)

3 (g)

ポリビニルブチラール(デンカブチラール5000A

電気化学工業製)

3 (g)

シリコーンオイル(信越化学製KF-96)

0.05 ml

トルエン

50 ml

17

メチルエチルケトン

ポリイソシアネート (武田薬品製タケネートD110N)

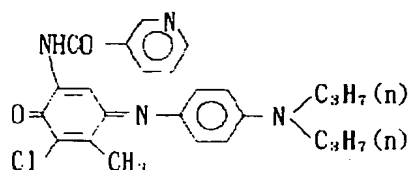
18

50 ml

0.05 ml

【0049】

【化3】



*【0050】〔色素受像材料(1)の作成〕表1に示した支持体上に下記組成の色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが8 μ mとなるように塗布して熱転写色素受像材料(1)を作製した。サンプルサイズは100mm \times 140mmにカットした。

【0051】

*10 【表1】

表1

| | |
|--------------------------|---------|
| 厚さ0.2 μ mのゼラチン層 | |
| 厚さ15 μ mの低密度ポリエチレン層 | |
| 密度0.923の低密度 | |
| ポリエチレン | 89.6重量% |
| TiO ₂ | 10重量% |
| 群青 | 0.4重量% |
| からなる層 | |
| 上質紙(厚さ170 μ m) | |
| 厚さ15 μ mの高密度ポリエチレン層 | |
| (密度0.96の高密度ポリエチレン層からなる層) | |
| 厚さ0.2 μ mのゼラチン層 | |
| (ゼラチン、シリカ、アルミナからなる層) | |

【0052】

30

(色素受像材料塗布用組成物)

| | |
|-------------------------------|--------|
| ポリエステル樹脂 (TP220: 日本合成化学製) | 100 g |
| シリコーンオイル (KF857: 信越化学製) | 0.1 g |
| ポリイソシアネート (タケネートD110N: 武田薬品製) | 10 g |
| メチルエチルケトン | 400 ml |
| トルエン | 100 ml |

〔色素受像材料(2)の作成〕色素受像材料(1)の色素受像材料塗布用組成物を下記組成にかえて、色素受像※

(色素受像材料塗布用組成物)

| | |
|-------------------------------|--------|
| ポリビニルブチラール樹脂 | |
| (エスレックBLS: 積水化学工業製) | 100 g |
| ポリイソシアネート (タケネートD110N: 武田薬品製) | 10 g |
| メチルエチルケトン | 400 ml |
| トルエン | 100 ml |

〔色素受像材料(3)の作成〕サンプルサイズ85mm \times 54mmで厚み760 μ mの積層型塩化ビニルカード上に色素受像材料(1)と同じ色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが8 μ mとなるように塗布して熱転写色素受像材料(3)を作製した。

〔色素受像材料(4)の作成〕サンプルサイズ85mm \times 54mmで厚み760 μ mの積層型塩化ビニルカード上に色素受像材料(2)と同じ色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが8 μ mとなるように塗布して熱転写色素受像材料(4)を作製した。

19

〔色素受像材料（5）の作成〕厚み $100\mu\text{m}$ の白色ポリエチレンテレフタレートフィルム上に色素受像材料（1）と同じ色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが $8\mu\text{m}$ となるように塗布して熱転写色素受像材料（5）を作製した。サンプルサイズは $85\text{mm}\times 54\text{mm}$ にカットした。

〔色素受像材料（6）の作成〕厚み $100\mu\text{m}$ の白色ポリエチレンテレフタレートフィルム上に色素受像材料（2）と同じ色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが $8\mu\text{m}$ となるように塗布して熱転写色素受像材料（6）を作製した。サンプルサイズは $85\text{mm}\times 54\text{mm}$ にカットした。上記のよう

にして得られた色素供与材料（1）と色素受像材料 *

（保護層付与層塗布用組成物）

バインダー樹脂（表2中に記載）

放射線硬化性化合物（表2中に記載）

反応開始剤（表2中に記載）

メチルエチルケトン

トルエン

【0054】

20

*（1）～（6）を各々色素供与層と受像層が接するように重ね合わせて、熱転写色素供与材料の支持体側から、サーマルヘッドを用い、出力 $0.3\text{w}/\text{ドット}$ 、ドット密度 $12\text{ドット}/\text{mm}$ の条件でパルス巾を $2\sim 15\text{msec}$ 、で段階的に変化させて顔写真像を印字して、被保護層付与材料（1）～（6）を形成した。

【0053】保護層付与材料の作成：（1）～（7）

厚み $100\mu\text{m}$ の透明ポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記組成の保護層付与層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが $22\mu\text{m}$ となるように塗布して熱転写色素受像材料（5）を作製した。サンプルサイズは $100\text{mm}\times 60\text{mm}$ にカットした。

x g

y g

z g

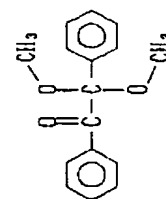
400ml

100ml

20 【表2】

表 2

| 保護層付 与材料No | バインダー樹脂 | X (g) | 放射線硬化性化合物 | Y (g) | 反応開始剤 | Z (g) | 備 考 |
|---------------|---------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------|----------|-----|
| 1 | ポリビニルアルコール樹脂 (TP220: 日本合成化学) | 60 | ウレタンアクリレート (U-6HA: 新中村化学) | 40 | イタチア7651* : 日本がけい- | 4 | 本発明 |
| 2 | " | " | 多官能アクリレート (M-309: 東亜合成化学) | " | " | " | " |
| 3 | ポリビニルアルコール樹脂 (スルック BLS: 積水化学) | " | ウレタンアクリレート (U-6HA: 新中村化学) | " | " | " | " |
| 4 | ポリビニルアルコール樹脂 (スルック BLS: 積水化学) アクリル樹脂 (グイナール BR-87: 三菱レイヨン) | 12 + 48 | ウレタンアクリレート (U-6HA: BA: 新中村化学) + ベンジエリステート-67アクリレート | 16 + 24 | " | " | " |
| 5 | アクリル樹脂 (グイナール BR-87: 三菱レイヨン) | 60 | " | " | " | " | " |
| 6 | 塩化ビニル/酢酸ビニル 共重合体 ポリビニルアルコール樹脂 (スルック BLS: 積水化学) | 30 30 | " | " | " | " | " |
| 7 | ポリビニルアルコール樹脂 (スルック BLS: 積水化学) アクリル樹脂 (グイナール BR-87: 三菱レイヨン) | 12 + 48 | イタチア7651* (イタチ 1600: 共栄社) | 40 | $\phi-S^+-S-\phi$ PF ₆ ⁻ (FC-508. 3M) | " | " |



* イタチア7651 (日本がけい-製)

【0055】作製した保護層付与材料 (1) ~ (7) と被保護層付与材料 (1) ~ (6) を保護層を付与する面と保護層を 170℃、9 kg 重/m²、1 mm/秒のラミネーターを通して重ね合わせ、保護層付与材料の支持体を剥離し、その後、50 mm の距離から 400 W の水銀灯を用いて、5 秒間照射した。また、上記の組合せのうち、任意の保護層付与材料と被保護層付与材料を保護層を付与する面と保護層を同じラミネーターを通して重ね合わせ、その後、同じ水銀灯を用いて 5 秒間照射した後、保護層付与材料の支持体を剥離した。このとき得られた材料を下記表 3 に示した。

【0056】比較例 1、2

被保護層付与材料 (3) と (6) について、保護層等を全く設けなかった。順に、比較例 1、2 とした。

比較例 3、4

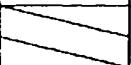
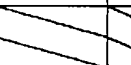

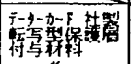
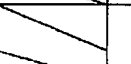

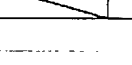
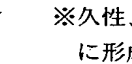
被保護層付与材料 (3) と (6) と市販のデータカード社製の転写型保護層付与材料を転写性保護層の面と保護層を 170℃、9 kg 重/m²、1 mm/秒のラミネーターを通して重ね合わせた。順に、比較例 3、4 とした。

【0057】このとき得られた材料について、保護層の剥離性を黙視で確認した。剥離が非常に容易なものを○、剥離しない又は剥離が全面に一樣に形成されないものを×とした。また得られた材料の保護層の耐摩擦性について、JIS K6718-1983 に記載されているように先端半径 0.1 mm、頂角 60° のサファイア針を用いて、加重量を 100~300 g に変動させ、移動スピード 5 mm/秒の条件で表面硬さ試験機を用いて試験し、目視にて確認した。全く傷の付かなかったものを◎、200~300 g で傷の付いたものを○、150

～200で傷の付いたものを△、100～150gで傷 * 【0058】

の付いたものを×とした。結果は下記表3に示した。 * 【表3】

表3

| No. | 保護層 付与材料No. | 被保護層 付与材料No. | 支持体剥離 の経緯 | 剥離性 | 耐摩擦性 | 備 考 |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| 1 | 1 | 1 | UV照射前 | ○ | ○～△ | 実施例 |
| 2 | " | 3 | " | ○ | ○～△ | " |
| 3 | " | 5 | " | ○ | ○～△ | " |
| 4 | 2 | 3 | " | ○ | ○ | " |
| 5 | 3 | 6 | " | ○ | ○ | " |
| 6 | 4 | 1 | " | ○ | ○ | " |
| 7 | " | 2 | " | ○ | ◎ | " |
| 8 | " | 3 | " | ○ | ○ | " |
| 9 | " | 4 | " | ○ | ◎ | " |
| 10 | " | 5 | " | ○ | ○ | " |
| 11 | " | 6 | " | ○ | ◎ | " |
| 12 | 5 | 6 | " | ○ | ○ | " |
| 13 | 6 | 2 | " | ○ | ○ | " |
| 14 | " | 3 | " | ○ | ○ | " |
| 15 | " | 4 | " | ○ | ○ | " |
| 16 | " | 6 | " | ○ | ○ | " |
| 17 | 7 | 5 | " | ○ | ○～△ | " |
| 18 | " | 6 | " | ○ | ○～△ | " |
| 19 | 1 | 1 | UV照射後 | ○ | ○～△ | " |
| 20 | 4 | 4 | " | ○ | ◎ | " |
| 21 | " | 6 | " | ○ | ◎ | " |
| 22 | 6 | 4 | " | ○ | ○ | " |
| 23 | 7 | 6 | " | ○ | ○～△ | " |
| 24 |  | 3 |  |  | × | 比較例1 |
| 25 |  | 6 |  |  | × | " 2 |
| 26 | チナカF社製 転写型保護層 付与材料 | 3 |  | ○ | × | " 3 |
| 27 | " | 6 |  | ○ | × | " 4 |

【0059】表3に示されるように、本発明の保護層付与材料を用いると、簡便な操作で生産性に優れ、更に、耐久性、特に耐摩擦性に優れた保護層を被保護層付与材料に形成できる。

【0060】

【発明の効果】本発明の保護層付与材料を用いると、耐※

※久性、特に耐摩擦性に優れた保護層を被保護層付与材料に形成できる。また、本発明の保護層付与材料を用いた保護層付与方法を用いると、簡便な操作で行うことができるので生産性に優れた保護層付与方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 3 2 B 27/16

B 4 1 M 5/26

7/00

G 0 3 C 11/08

識別記号

庁内整理番号

F I

B 3 2 B 27/16

B 4 1 M 7/00

G 0 3 C 11/08

B 4 1 M 5/18

技術表示箇所

1 0 1 E

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-001950

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/40
B32B 7/06
B32B 27/00
B32B 27/10
B32B 27/16
B41M 5/26
B41M 7/00
G03C 11/08

(21)Application number : 07-159184

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1995

(72)Inventor : TATEISHI TOMOYOSHI
USUI HIDEO

(54) PROTECTIVE LAYER IMPARTING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a protective layer imparting material capable of giving durability such as excellent wear resistance to a protected layer imparting material and giving excellent color developing properties and gloss to an image by releasably providing a layer containing a radiation curable compound capable of becoming a resin by curing on a support.

CONSTITUTION: This protective layer imparting material adapted for an ID card such as an identification certificate releasably provides a layer containing radiation curable compound capable of becoming a resin by curing on a support. Such a protective layer imparting material forms a protective layer on an image surface by superposing a protected layer imparting material and a curable protective layer imparting layer then curing the curable layer imparting layer, and releasing the protective layer from the support of the protective layer imparting material. The radiation curable compound has addition polymerizability or ring opening polymerizability. As the compound having the ring opening polymerizability, a compound having ethylenic unsaturated bond is used, and as the compound having the ring opening polymerizability, a compound having an epoxy group is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Protective-layer grant material characterized by preparing the layer containing the radiation-curing nature compound which hardens on a base material and may become a resin possible [ablation].

[Claim 2] The protective-layer grant method characterized by making it harden with radiation after sticking a protective-layer grant material according to claim 1 on protective-layer-ed grant material, and exfoliating a base material.

[Claim 3] The protective-layer grant method characterized by hardening a protective-layer grant material according to claim 1 with radiation into it after exfoliating lamination and a base material into protective-layer-ed grant material.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the protective-layer grant method using the protective-layer grant material and this which can give in more detail endurance, such as abrasion resistance excellent in the protective-layered grant material which has record of a picture etc., about protective-layer grant material, and can give the coloring nature which was further excellent in the picture etc., and gloss.

[0002]

[Description of the Prior Art] Protective-layer grant material is forming a protective layer in the front face of the protective-layer-ed grant material which had information, such as a picture, recorded beforehand, and/or a non-recorded protective-layer-ed grant material, and is the shock and the material which is worn and protects from the influence of light, heat, the object to pile up from outside about the picture side and/or the non-recording surface of protective-layer-ed grant material. A protective-layer-ed grant material here is the material which wants to avoid the influence to the material which is easy to get damaged, the material which is easy to be worn, light, heat, a pressure, (gases, such as oxygen etc.), and the front face from solvents (water, alcohol, etc.), and is material to carry out surface protection and surface reinforcement. For example, there are various record material, such as a photograph, a print, a telephone card, and an ID card, various plastics (a case, shelf, etc.), various miscellaneous-goods articles (shoes, a book, pencil, etc.), various cloth products (shoes, clothing, etc.), various metal goods (a signboard, griddle, etc.), various earthenware (a teacup, tile, etc.), etc. As various record material, photographic recording material, printing material, sublimated type thermal-transfer-recording material, melting type thermal-transfer-recording material, thermal-transfer-recording material, ink-jet material, sensible-heat material, platemaking printing material, etc. are mentioned.

[0003] In recent years, research for protecting surface image information etc. is done with the spread of ID-cards, such as licenses, an identification certificate, a membership card, and a card. When the protective layer was formed with the material of this patent, the effect over ID card-face side protection was accepted. Hereafter, although ID card-face side protection is indicated, it is the front face of the material of this patent. As for these ID cards, the photograph of his face is often formed in the front face for his check. Especially the picture of a color is used effectively. Moreover, use of changing and recording a figure, a sign, etc. on a hue not only a photograph of his face but for [various] recognition performed. Moreover, a character, a sign, etc. are formed other than the full color picture for which various kinds of above-mentioned hues are used. Like CI mark, for every ID card, although these characters and a sign may be the same they differ in many cases with each ID card like a name; date. Conventionally, the above ID cards were formed in many cases of the silver salt photographic method. However, this method cannot be said as a suitable method to require complicated processes, such as exposure, development, and attachment, and create an ID card quickly. From such a situation, use of a hot printing type ID card is performed. Recently, the hot printing image recording system for obtaining a print from the picture electronically formed with the color video camera using a hot printing method has been developed. In a hot printing image recording system, the picture whose color was separated is changed into an electrical signal, this signal is transmitted to a printer, a field and a field are laid on top of television material, and a hot printing film is energized and warmed according to the transmitted signal using a thermal head. A hot printing film is heated by the thermal head from a rear face. In the case of a color picture, this operation is heated by yellow, the Magenta, cyanogen, and the case, using a black hot printing film one by one, and it records a picture. General classification of such a hot printing method divides it roughly into the so-called wax type with which those hot printing layers soften by heating, and hot printing is carried out to the shape of a picture at television material of hot printing method, and the so-called sublimation type in which the coloring matter in a hot printing layer sublimates (heat shift) and only coloring matter carries out hot printing to the shape of a picture by heating at television material of hot printing method. Since recording information, such as a photograph of his face of the ID card created by this method and a sign, a character, is formed in a surface layer -- the influence of [outer] -- very much -- receiving -- easy --

especially -- a shock -- since it rubbed and was influenced of light, heat, the object to pile up, the recording information of ID card face needed to be protected

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] ID cards, such as record material mentioned above, especially an identification card Although the endurance at the time of use, such as rubbing with other metal goods etc., and preservation, especially abrasion resistance are required when rub against a machine when the part recognized magnetically etc. is established and this part is made to recognize, or taking out repeatedly out of a case or clothes when showing, or you are having and walking Since pictures, such as a photograph of his face, a character, and a number, were inferior in endurance, especially abrasion resistance, the Records Department, the portion which is not recorded were damaged and they had the fault of being unable to read information. There is a problem that where of cannot use a not much thin protective layer on operation of further a lamination [**** / that an alteration can be done easily] that it is easy to remove uniformly / when curl arises on a card since this method is laminated on the whole card, although the method of laminating a bright film in the picture side conventionally formed as a method of solving such a trouble is performed, or it removes / in respect of adhesion, therefore the whole card becomes thick. Moreover replaces with the above-mentioned lamination method, and although there is also a method of making a picture side apply and harden a thermosetting resin paint and radiation-curing nature plastic paint, these methods have the problem that the solvent in a paint invades a picture, and there is a possibility of carrying out strange tenebrescence, are hard to form a uniform application film, dust mixes during preservation of application liquid, or dust etc. adheres at the time of an application. Moreover, there is a problem that it is difficult to replace the method of laminating the above-mentioned bright film, a thermosetting resin paint, and radiation-curing nature plastic paint with the method of applying and stiffening, and to make the protective layer which has sufficient intensity imprint although there is also a method to which a picture side is made to carry out hot printing (heat weld) of the protective layer by the hot printing method, but it cannot be satisfied [with these methods] of the endurance of a protective layer, especially abrasion resistance enough. The purpose of this invention is offering the protective-layer grant method using the protective-layer grant material and this which can form the protective layer which solved the trouble of the above-mentioned conventional technology and was excellent in endurance, especially abrasion resistance with simple operation.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The protective-layer grant material which prepared the layer containing the radiation-curing nature compound which hardens the above-mentioned purpose of this invention on a base material, and may become a resin possible [ablation], And after exfoliating lamination and a base material into the protective-layer grant method using the protective-layer grant material which is stiffened with radiation and exfoliates after sticking on protective-layer-ed grant material, or protective-layer-ed grant material, it was begun to see being attained by the protective-layer grant method characterized by hardening with radiation.

[0006] The protective-layer grant material of this invention is explained below. With the protective-layer-ed grant material which had information, such as a picture, recorded beforehand and/or a non-recorded protective-layer-ed grant material, and heat and/or a pressure, the protective-layer grant material of this invention piles up protective-layer-ed grant material and a hardenability protective-layer grant layer, and hardens a hardenability protective-layer grant layer and forms a protective layer on a picture side by exfoliating a protective layer from the base material of protective-layer grant material. Or a protective layer is formed on a picture side by piling up protective-layer-ed grant material and a hardenability protective-layer grant layer, and exfoliating a protective layer from the base material of protective-layer grant material, and hardening a hardenability protective-layer grant layer with the protective-layer-ed grant material which had information, such as a picture, recorded beforehand and/or a non-recorded protective-layer-ed grant material, and heat and/or a pressure.

[0007] any of the base material conventionally known as a base material of the protective-layer grant material of this invention -- although -- it can be used A general example is given below. First, a polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, a polyamide, A polycarbonate, a cellulose ester, an acetyl cellulose, fluorine polymer, A polyether, a polyacetal, a polyolefine, a polyimide, polyphenylene sulfide, Polypropylene, a polysulfone, cellophane polyethylene, a polyvinylidene chloride, Polyvinyl alcohol, polyester, polystyrene, ethylene / vinyl acetate copolymer, Ethylene / vinyl alcohol copolymer, an ionomer, a polyvinyl acetal, Resin films, such as a polyvinyl chloride, a polyether sulfone, a polyether ether ketone, polyether imide, a polyacrylate, and a polymethylmethacrylate, various kinds of plastic film, or a sheet is used. Furthermore, coated papers, such as stencil paper (non-coated paper) and paper of fine quality, an art paper, coat paper, cast coated paper, a baryta paper, wallpaper, a lining form, synthetic resin or emulsion impregnated paper, a synthetic-rubber-latex impregnated paper, synthetic-resin fat containing paper, the paper board, cellulose fiber paper, and polyolefine coat paper (paper which carried out the clothing of the both sides especially with polyethylene), can also be used. A synthetic paper (synthetic papers, such as a polyolefine system or polystyrene system), cloth, etc. can be used. The resin film of the above-mentioned base material may be used independently, and can also use the layered product by arbitrary combination. Although it is desirable that it is

generally the range of 2-360 micrometers as for the thickness of these base materials and it is still more desirable than the range which is 5-100 micrometers, since the optimum value on handling changes with quality of the materials a base material, it is not restricted to the above-mentioned range. Moreover, you may give the under coat for raising detachability if needed. Among the above-mentioned base materials, what can bear processing temperature and the processing pressure force is desirable, and films, such as paper, a polyethylene-terephthalate film, polyester, a polycarbonate, and a polyamide, are desirable. Especially, especially the film of a polyethylene terephthalate and polyethyleneterephthalate is desirable.

[0008] The radiation-curing nature compound of this invention is a compound which has addition polymerization nature or ring-opening-polymerization nature, and becomes a resin by irradiation of radiation. The compound which has an ethylene nature unsaturated bond as a compound which has addition polymerization nature, the compound which has an epoxy group as a compound which has ring-opening-polymerization nature are mentioned.

[0009] The radiation-curing nature compound which can be used for this invention is a compound which has the ethylene nature unsaturation machine which has a carbon-carbon unsaturated bond more than a piece, and is a compound containing an acryloyl machine, a methacryloyl machine, an ETAKURI roil machine, an acrylamide machine, an allyl group, a vinyl ether machine, a vinyl thioether machine, etc. Specifically, an acrylic acid and its acrylic esters, acrylamides, a methacrylic acid and its salt, methacrylic esters, methacrylamide, a maleic anhydride, maleates, itaconic-acid ester, styrene, vinyl ether, vinyl esters, N-vinyl heterocycles, allyl-compound ether, allyl-compound ester, those derivatives, etc. exist. Even if it uses the above-mentioned radiation-curing nature compound independently, it may use two or more sorts together. Moreover, you may be a piece or the compound which it has two or more pieces, for example, glycidyl acrylate etc., about an epoxy ring. Furthermore, these compounds may be a monomer or oligomer, and a high molecular weight object. Hereafter, it is not limited by this although a typical thing illustrated among radiation-curing nature compounds.

[0010] (a) the tradename of polyester acrylate and polyester methacrylate, for example, Toagosei Chemical industry, it can say -- ARONIKKUSU M-5300, M-5400, M-5500, M-5600, M-5700, M-6100, M-6200, M-6300, M-6500, M-7100, M-8030, M-8060, M-8100, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd. -- if it says with a tradename and will say with the tradename of the screw coats 700 and 3700 and Nippon Kayaku Co., Ltd., kaya RADD0 HX-220 and HX-620 will be mentioned

[0011] (b) If it says with the tradename of epoxy acrylate and epoxy methacrylate, for example, New Nakamura Chemistry, it will say with the tradename of NK ester EA-800, EPM-800, and OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. and it will say with the tradename of the screw coats 600 and 540 and Sannopuko, Inc., Photome 3016 and 3082 grades will be mentioned.

[0012] (c) urethane acrylate and urethane methacrylate -- for example The Toagosei chemical industry Co., Ltd. -- if it says with a tradename -- ARONIKKUSU M-1100, M-1200, and M-1210, M-1250, M-1260, M-1300, M-1310, and OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. -- the screw coats 812, 823, and 832 -- new Nakamura chemistry Co., Ltd. -- if it says with a tradename -- NK ester U-4 -- HA, U-108A, U-122A, U-200AX, U-340A, and U-1084 -- A, U-4HA, U-6HA, U-324A, and UA-100 are mentioned

[0013] (d) Single organic-functions acrylate and single organic-functions methacrylate, for example, methyl acrylate Ethyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate, Butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, ethoxy ethyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, furfuryl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, Phenoxy ethyl acrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, Benzyl acrylate, tricyclo DEKANIRU oxy-acrylate, nonylphenyl oxy-ethyl acrylate, 1, 3-dioxolane acrylate, glycidyl methacrylate, N, and N-dimethylamin ethyl acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N, and N-diethylamino ethyl methacrylate, butoxy ethyl acrylate, etc. Ethylene oxide denaturation phenoxy-ized phosphoric acid acrylate, ethylene oxide denaturation butoxy ized phosphoric acid acrylate, If it says with the tradename of Toagosei Chemical industry, in addition, ARONIKKUSU M-101, M-102, M-111, M-113, M-114, M-117, M-120, M-152, M-154 grade, If it says with New Nakamura Chemistry tradename, MK ester M-20G, M-40G, M-90G, M-230GCB-1, SA and S, TOPORENM, MK e AMP-18G, AMP-20G, AMP-60G, AM-90G, A-SA, LA, etc. will be mentioned.

[0014] (e) polyfunctional acrylate, polyfunctional methacrylate, and polyfunctional oligomer -- for example 1, 6-hexanediol diacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, butanediol dimethacrylate, Neopentyl glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Diethylene glycol diacrylate, polyethylene-glyc diacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, Butanediol diacrylate, tricyclodecanedimethylol diacrylate, Polypropylene-glycol dimethacrylate, pentaerythritol diacrylate, Dipentaerythri hexaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, Dipentaerythritol pentaacrylate, isocyanuric-acid diacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol trimethacrylate, Pentaerythritol tetrapod methacrylate, an isocyanuric-acid thoria chestnut rate, Trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Pentaerythr tetraacrylate, ethylene oxide denaturation pentaerythritol tetraacrylate, Propylene-oxide denaturation pentaerythritol tetraacrylate, A propylene-oxide denaturation dipentaerythritol polyacrylate, An ethylene oxide denaturation

dipentaerythritol polyacrylate, the dimethacrylate of polyoxyalkylene-ized bisphenol A, The diacrylate of polyoxyethylene-ized bisphenol A, 2-(2-hydroxy-1 and 1-dimethyl ethyl)-5-hydroxymethyl-5-ethyl -1, 3-dioxane diacrylate, 2-(2-hydroxy-1 and 1-dimethyl ethyl)-5 and 5-dihydroxy methyl -1, 3-dioxane thoria chestnut rate, The thoria chestnut rate of the propylene oxide addition product of a trimethylol propane, the hexa acrylate of the caprolactone addition product of dipentaerythritol, the polyacrylate of a hydroxy polyether, etc. are raised.

[0015] The Toagosei chemical industry Co., Ltd. -- a tradename -- ARONIKKUSU M-210, M-215, and M-220, M-2 M-233, M-240, M-245, and M-305, M-309, M-310, M-315, M-320, and M-325, M-330, M-400, TO-458, and TO-74 - If it says with the tradename of TO-755, THIC.TA2, and Nippon Kayaku Co., Ltd., kaya RADD0 TC-110S, TC-120S, HDDA, NPGDA, TPGDA, PEG400DA, MANDA, HX-220, HX-620, R-551, R-712, R-604, R-167, TPA-320 TPA-330, PET-30, kaya RADD0 D-310, D-330, kaya RADD0 DPHA If it says with kaya RADD0 DPCA-20, DPC 30, DPCA-60, DPCA-120, and New Nakamura Chemistry tradename, NK ester 1G, 2G, 3G, 4G, 5G, 14G, 23G, BG HD and NPG, APG-400, APG-700, A-BPE-4,701A, TMPT, A-TMPT, A-TMM -3, A-TMM-3L, A-TMMT, 9PGes, 701, BPE-100, BPE-200, BPE-500, BPE-1300, A-200, A-400, A-600, A-HD, A-NPG, APG-200, A-BPE-10,701-A, and A-BPP-3 grade are mentioned.

[0016] (f) In addition to this, acrylonitrile, a methacrylonitrile, an acrylamide, vinyl acetate, a propionic-acid vinyl, a vinyl pyrrolidone, etc. are mentioned, for example. Especially, monomers, such as the unsaturation ester of a polyol, example, ethylene diacrylate, diethylene glycol diacrylate, a glycerol thoria chestnut rate, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, and an acryloyl morpholine, can be mentioned. These may have two or more unsaturated bonds in a molecule.

[0017] The example of a compound of having an epoxy group is given as a compound which has the ring-opening-polymerization nature of the radiation-curing nature compound of this invention.

(a) If it says by the glycidyl ether of epoxy-group content, for example, the tradename of Kyoeisha Chemistry, EPORAITO M-1230, 40E, 200E, 400E, 70P, 200P and 400P, 1500NP, 1600, 80MF, 100MF, 4000 and 3002, and FR 1500 can be mentioned.

[0018] The desirable radiation-curing nature compound of this invention is the monomer, the oligomer, or the high molecular weight object of many organic functions, and is the prepolymer of the polyester which has an acrylate machine in the end or side chain of a chain, polyurethane, an epoxy resin, a polyether, and a polycarbonate etc. They are the polyester which has an acrylate machine, and polyurethane (the tradename of New Nakamura Chemistry, NK ester U-108A, U-6HA) which has an acrylate (pentaerythritol acrylate etc.) machine especially preferably.

[0019] An optical reaction initiator can be used into the radiation-curing nature constituent of this invention. As an example of a photopolymerization initiator, benzophenones, acetophenones, benzoin (a dichloro acetophenone, TORIKURORO acetophenone, etc.), thioxan tons, a Michler's ketone, a benzyl, benzoin alkyl ether, a benzyl dimeth ketal, tetramethylthiuram monosulfide, and azo compound **** can be mentioned. these details -- "an ultraviolet-ray hardening system" (1989, comprehensive technical pin center,large) -- it is indicated by 63rd page - the 147th page e A cationic initiator can be mentioned as a polymerization initiator for ring opening polymerization. as the example o cationic initiator -- the [aromatic onium salt and periodic-table] -- the sulfonium salt of a VIa group element can be mentioned as an aromatic onium salt -- concrete -- the [periodic-table] -- the salt of Va group element -- For examp sulfonium salt (for example, hexafluoro triphenyl-phosphate phenacyl phosphonium etc.), the [periodic-table] -- the salt of a VIa group element, for example, sulfonium salt, (for example, tetrapod fluoroboric-acid triphenylsulfonium Hexafluoro phosphoric-acid triphenyl phosphonium, hexafluoro phosphoric-acid tris (4-thio methoxypheny) sulfoniu hexafluoro antimoniac-acid triphenylsulfonium, etc., the [and / periodic-table] -- the salt (for example, chlorination diphenyliodonium etc.) of a VIIa group element, for example, iodonium salts, can be mentioned When using such an aromatic onium salt for a cationic initiator, as a radiation-curing nature compound, the compound of an epoxy system desirable. This is described in detail by U.S. Pat. No. 4,058,401, 4,069,055, 4,101,513, and the 4,161,478 official report. the [periodic-table] -- hexafluoro antimoniac-acid triarylsulfonium can be mentioned as sulfonium salt of a V group element

[0020] The content of such a polymerization initiator has per [0.5] radiation-curing nature compound 100 weight section - 30 desirable weight sections, and its 2 - 20 weight section is especially desirable. Per radiation-curing natur compound 100 weight section, the case of under the 0.5 weight section does not have a desirable cure rate at the reasons of becoming extremely late, when ultraviolet rays are irradiated.

[0021] The radiation-curing nature compound constituent of the protective-layer grant material of this invention may contain the binder. It may not dissolve, even if it dissolves with a radiation-curing nature compound constituent as a binder, and the various resins which can generally form a film can be used. Preferably, protective-layer-ed grant material and an adhesive good resin are used. A binder and a radiation-curing nature compound constituent are dissolved or distributed in a suitable solvent, and coating liquid is prepared and it is obtained by carrying out application dryness by the coverage which becomes 5-40-micrometer dryness thickness preferably about 2-100 micrometers, and forming a protective layer in one of said field of a base material, for example. As for such a binder

resin, it is desirable to use it at a rate of the about 20 to 600 weight section per for example, radiation-curing nature compound constituent 100 weight section. It sets to this invention and a well-known solvent can use freely an above-mentioned radiation-curing nature compound constituent and an above-mentioned binder resin conventionally as a solvent for dissolving or distributing.

[0022] Moreover, as the above-mentioned binder resin, all of a conventionally well-known binder resin can be used for such a purpose, and what has usually high thermal resistance is chosen. For example, a polyamide system resin, a polyester system resin, an epoxy system resin, a polyurethane system resin and the poly acrylic resin (for example, a polymethylmethacrylate --) Vinyl system resins including a polyacrylamide, polystyrene-2-acrylonitrile, and a polyvinyl pyrrolidone, A polyvinyl chloride system resin (for example, vinyl chloride vinyl acetate copolymer), A polycarbonate system resin, polystyrene, a polyphenylene oxide, a cellulose system resin (for example, a methyl cellulose, an ethyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose --) Cellulose-acetate hydrogen phthalate, cellulose acetate cellulose acetate propionate, a cellulose acetate butylate, a cellulose triacetate, and a polyvinyl alcohol system resin (for example, polyvinyl alcohol --) Partial saponification polyvinyl alcohol, such as a polyvinyl butyral, a petroleum system resin, a rosin derivative, coumarone-indene resin, a terpene system resin, a polyolefine system resin (for example, polyethylene, polypropylene), etc. are used.

[0023] Specifically as polymer of a binder resin, the following resins are mentioned.

(b) What has ester combination.

Dicarboxylic-acid components, such as a terephthalic acid, an isophthalic acid, and a succinic acid (the sulfonic group the carboxyl group, etc. may replace by these dicarboxylic-acid components), Ethylene glycol, a diethylene glycol, a pull pyrene glycol, The polyester resin obtained according to condensation of neopentyl glycol, bisphenol A, etc., A polymethylmethacrylate, poly butyl methacrylate, poly methyl acrylate, Polyacrylic ester resins, such as poly butyl acrylate, or a polymethacrylic-acid-ester resin, polycarbonate resin, a polyvinyl acetate resin, a styrene acrylate resin vinyltoluene acrylate resin, etc. concrete -- Provisional Publication No. 59-No. 101395 -- said -- No. 63-7971 -- said No. 63-7972 -- said -- No. 63-7973 -- said -- the thing of a publication can be mentioned [of No. 60-294862]

Moreover, as commercial elegance, Toyobo Byron 290, Byron 200, Byron 280, Byron 300, Byron 103, Byron GK-1 Byron GK-130, Kao 2009 [ATR-], ATR-2010, Unitika Ely Tell UE3500 and UE3210, XA-8153, Pori Ester TP-220 made from a Japanese synthetic chemistry, and R-188 grade can be used.

[0024] (b) What has a urethane bond.

Polyurethane resin etc.

(c) What has amide combination.

Polyamide resin etc.

(d) What has a urea bond.

Urea-resin etc.

(e) What has sulfone combination.

Polysulfone resin etc.

(**) In addition, the thing which has a polar high combination.

The poly caprolactone resin, a styrene - maleic-anhydride resin, a polyvinyl chloride resin, polyvinyl acetate, a polyacrylonitrile resin, etc.

(g) In addition to this, as a polyvinyl alcohol system resin, saponify polyvinyl acetate, consider as polyvinyl alcohol, butyraldehyde is made to react to this, and it is compounded. As commercial elegance, things, such as the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make and the Sekisui Chemical Co., Ltd. make, are known. As a polyvinyl butyral used for this invention, 70% of the weight or more, a with an average degree of polymerization of 500 or more thing is desirable still more desirable, and polyvinyl-butyrals contents are 1000 or more average degree of polymerization. as commercial goods -- the DENKA butyral 3000-1 by DENKI KAGAKU KOGYO K.K., 4000-2, 5000A and 6000C, and the Seki Chemical Co., Ltd. make -- id REKKU BL-1, BL-2, BL-3, BL-S, BX-L, BM-1, and BM- 2, BM-5, BM-S, BH-3, BX 1, and BX-7 are excellent In addition to the above synthetic resin, these mixture or copolymers etc. can be used. A polyvinyl acetate-polyvinyl chloride copolymerization resin can be mentioned as a concrete copolymer. Moreover, acrylic resin and methacrylic resin are also mentioned. As acrylic resin, in a commercial tradename Mitsubishi Rayo Make -- diamond NARU SE-5437 and SE- 5102, SE-5377, SE-5649, SE-5466, SE-5482, and HR- 169, 124, HR-112 HR-116, and HR- 113, HR-148, HR-131, HR-470, and HR-634 -- HR-606, HR-607, LR-1065, 574, 143, 396, 637, 1 469 and 216, BR-50, BR-52, BR-60, BR-64, BR-73, BR-75, BR-77, BR-79, BR-80, BR-83, BR-85, BR-87, BR-88, BR-90, BR-93, BR-95, BR-100, BR-101, BR-102, BR-105, BR-106, BR-107, BR-108, BR-112, BR-113, BR-115, B 116, BR-117, BR-118 grade can be mentioned.

[0025] Although the various water solubility well-known as a water-soluble binder and/or water-dispersion polymer which are used for this invention can be used, the water-soluble polymer which has the basis which can carry out crosslinking reaction by the hardening agent is desirable, and polyvinyl alcohol and especially gelatin are desirable especially. The molecular weight of a water-soluble binder is 1×10^3 to 1×10^6 . It is suitable and is 1×10^4 to 2×10^5

especially. It is desirable. 0 - 50 weight section is suitable for a coverage to the inorganic solid-state particle 1 weight section of this invention, and its 0 - 30 weight section is desirable.

[0026] The hardenability protective layer containing the radiation-curing nature compound prepared possible [ablation of this invention] may consist of layers more than two-layer. In this case, since the layer of the direction near a base material turns into an outermost layer of drum when a protective layer is formed, it is desirable to make it the composition in which a film surface cannot get damaged easily, using a mat agent, a hardening agent, etc. in to use the high synthetic resin of a glass transformation point ****. Moreover, you may prepare stratum disjunctum in the layer the direction near a base material. As stratum disjunctum, arbitrary material can be prepared possible [ablation] according to the composition of a hardenability protective layer. Or an adhesive property with material to give a protective layer without using it is made the improving composition. the layer of the one distant from a base material or [of a glass transformation point / using low synthetic resin more or making the amount of the high-boiling point organic solvent and/or the mat agent used into necessary minimum] -- A hardenability protective layer may be protected on it, the exfoliating film may be prepared at the time of grant of a protective layer, and you may make it the composition which prevents failure of surface smeariness, adhesion with other matter, blocking with the material of oneself and others, etc. or [moreover, / that the layer of the one distant from a base material uses the higher synthetic resin of a glass transformation point, or makes necessary minimum the amount of the high-boiling point organic and/or the mat agent used] -- or the thing which designed the optimum point which prevents failure of surface smeariness, adhesion with other matter, blocking with the material of oneself and others, etc. in the range which does not fall an adhesive property with material to give a protective layer without using it and to constitute is desirable. Moreover, in order to raise the hardness of a radiation-curing nature compound, and an adhesive property with material to give the protective layer which faces, it is desirable to make it the composition which changed the content.

[0027] The hardenability protective layer containing the radiation-curing nature compound which this invention uses may be hardened by the hardening agent. When hardening the polymer of an organic-solvent system, the hardening agent indicated by JP,61-199997,A, 58-215398, etc. can be used. Use of the hardening agent of an isocyanate system [as opposed to / polyester resin / especially] desirable. The hardening agent given in the 41st column of U.S. Pat. N 4,678,739, JP,59-116655,A, 62-245261, 61-18942, etc. turns against hardening of water-soluble polymer at use. More specifically, aldehyde system hardening agents (formaldehyde etc.), an aziridine system hardening agent, an epoxy system hardening agent, vinyl sulfone system hardening agents (N and N'-ethylene-screw (vinyl sulfonyl acetamido) ethane etc.), N-methylol system hardening agents (dimethylolurea etc.), or a macromolecule hardening agent (compound given in JP,62-234157,A etc.) is mentioned.

[0028] It can add into the radiation-curing nature compound constituent in this invention, combining suitably various kinds of additives, such as an antioxidant, an antistatic agent, a dispersant, a stabilizer, a pigment, lubricant, and a mat agent. Into a radiation-curing nature compound constituent, even if it checks hardening, you may use a tenebrescence inhibitor in the range which does not cause inconvenience practically. As a tenebrescence inhibitor, there is an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, or a metal complex of a certain kind, for example. As an antioxidant, there is a chroman system compound, a coumarane system compound, a phenol system compound (for example, hindered phenols), a hydroquinone derivative, a hindered amine derivative, and a SUPIRO indan system compound, for example. Moreover, a compound given in JP,61-159644,A is also effective.

[0029] There is a compound of a publication in benzotriazol system compounds (U.S. Pat. No. 3,533,794 etc.), 4-thiazolidone system compounds (U.S. JP,3,352,681,B etc.), a benzophenone system compound, other JP,54-48535,A (JP,56-2784,A etc.), 62-136641, 61-88256, etc. as an ultraviolet ray absorbent. Moreover, ultraviolet-absorption nature polymer given in JP,62-260152,A is also effective. As a metal complex, there is a compound indicated by a U.S. Pat No. 4,241,155, 3-36th column [of 4,245,018], 3-8th column [of 4,254,195], JP,62-174741,A, and 61-88256 (27) - (29) page, JP,1-75568,A, JP,63-199248,A, etc.

[0030] The example of a useful tenebrescence inhibitor is indicated by JP,62-215272,A (125) - (137) the page. Before protective layer is beforehand given from protective-layer grant material, protective-layer-ed grant material may be made to contain so that hardening may not be checked, and you may make it supply protective-layer-ed grant material from the exterior by the method of making it imprint from tenebrescence inhibitor supply material etc. among the radiation-curing nature compound constituent of protective-layer grant material. You may use the above-mentioned antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a metal complex combining these comrades.

[0031] Surfactants various for the purpose, such as an application assistant, detachability improvement, slide nature improvement, antistatic, and development promotion, can be used for the composition layer in the radiation-curing nature compound constituent of protective-layer grant material. A nonionic surfactant, an anionic surfactant, an amphoteric surface active agent, and a cation nature surfactant can be used. These examples are indicated by JP,62-173463,A, 62-183457, etc. Moreover, in case a release agent, a tenebrescence inhibitor, an ultraviolet ray absorbent, fluorescent brightener, and other hydrophobic compounds are distributed in a water-soluble binder, it is desirable to a surfactant as a distributed assistant. For this purpose, the surfactant of a 37-38-page publication of JP,59-157636,A

especially used for everything but the above-mentioned surfactant preferably.

[0032] A mat agent can be used for protective-layer grant material. As a mat agent, there is a compound JP,63-274944,A, such as a benzoguanamine-resin bead, a polycarbonate resin bead, and an AS resin bead, and given in 63-274952 other than the compound of a silicon dioxide, a polyolefine, or a polymethacrylate given in JP,61-88256,A (2 page.

[0033] You may include an organic fluoro compound in protective-layer grant material for the purpose, such as slide nature improvement, antistatic, and detachability improvement. As an example of representation of an organic fluoro compound, hydrophobic fluorine compounds, such as solid-state-like fluorine compound resins, such as oil-like fluorine system compounds, such as a fluorochemical surfactant indicated by the JP,57-9053,B octavus - 17 column, JP,61-20944,A, 62-135826, etc. or a fluorine oil, or a tetrafluoroethylene resin, are mentioned.

[0034] Protective-layer grant material may make a release agent contain in the layer near the base material of a protective layer, and/or stratum disjunctum in this invention. As a release agent, each well-known release agent, such as oil of surfactant:paraffin series, such as solids, such as an impalpable powder of a polyethylene wax, an amide wax, a silicon system resin and an impalpable powder of a fluorine system resin, or a wax-like matter:fluorine system, and phosphoric ester system, a silicone system, and a fluorine system, can use it conventionally. independent [in addition to a non-denatured thing / in denaturation silicone oils, such as carboxy denaturation, amino denaturation, epoxy denaturation, polyether denaturation, and alkyl denaturation,] as a silicone oil -- or two or more sorts can be used together and it can use As the example, the various denaturation silicone oils of a publication can be mentioned to the 6-18B page of the "denaturation silicone-oil" engineering data of the Shin-etsu Silicone issue. the amino denaturation silicone oil which has the cross linking agent of this binder, and the basis (for example, an isocyanate and the basis which can react) which can react when using into the binder of an organic-solvent system -- moreover, when carrying out emulsification distribution and using into a water-soluble binder, a carboxy denaturation silicone oil (for example product made from Shin-etsu Silicone : the tradename X-22 -3710) or an epoxy denaturation silicone oil (for example product made from Shin-etsu Silicone : tradename KF- 100 T) is effective

[0035] In this invention, protective-layer grant material may have an interlayer among each class, such as a base material, a protective layer, stratum disjunctum, and a glue line. According to the quality of the material to constitute an interlayer is a layer equipped with either of the diffusion prevention layers, such as a cushion layer and coloring matter, or these two functions or more, and serves also as the duty of adhesives depending on the case. The duty which prevents that heat translatability coloring matter diffuses especially diffusion prevention layers, such as coloring matter in a base material is achieved. Although organic-solvent fusibility is sufficient as a binder which constitutes this diffusion prevention layer even if water-soluble, a water-soluble binder is desirable and the binder of the above-mentioned protective-layer grant material or gelatin is desirable as the example.

[0036] You may make the protective layer which constitutes protective-layer grant material, a cushion layer, a diffusion prevention layer, and a glue line contain impalpable powders, such as a silica, clay, talc, the diatom earth, a calcium carbonate, a calcium sulfate, a barium sulfate, an aluminum silicate, permutite, a zinc oxide, RITOBON, titanium oxide, and an alumina, in this invention.

[0037] ** to the base material of the protective layer of the protective-layer grant material of this invention to apply the coating liquid for protective-layer formation can be applied using well-known methods, such as a double roll coating machine, a slit coating machine, an air knife coater, a wire bar coating machine, a slide hopper, spray KOCHIINGU, a blade coating machine, a doctor coating machine, a squeeze coating machine, a reverse roll coater, a transfer roll coater, an EKUSUTOROJON coating machine, a curtain coating machine, a die coating machine, a coating method with a gravure roll, the knockout applying method, and

[0038] Heat and/or a pressure are used as a method of piling up the protective-layer grant material and protective-layer grant material of this invention. A general heat heating roller, a laminator, hot stamping, an electric heat board, thermal head, laser, etc. can be used for heat and/or a pressure.

[0039] Although the general example about the hardening method of the hardenability protective layer of this invention is given, it is not limited to below. When using electron beam irradiation, the field of a penetrating power and the hardening force to acceleration voltage is 100-1000kV, and it is desirable to make it the absorbed dose of one pass more preferably set to 0.5 - 20Mrad using a 100-300kV electron ray accelerator. The penetrating power of a low and electron ray has acceleration voltage or the amount of electron beam irradiation too lower than this range, hardening sufficient to the interior of a base material is not performed, and if too larger than this range, energy efficiency not only gets worse, but the influence which is not desirable will appear on [such as an on-the-strength fall of a base material and disassembly of a resin and an additive,] quality. As an electron ray accelerator, any, such as an electro curtain system, a scanning type, and a double scanning type, are sufficient, for example. In addition, since hardening of electron ray hardening resin will be barred on the occasion of electron beam irradiation if an oxygen density is high, it is desirable to perform substitution by inert gas, such as nitrogen, helium, and a carbon dioxide, and to irradiate an oxygen density in the atmosphere preferably suppressed to 400 ppm or less 600 ppm or less.

[0040] In the case of UV irradiation, it is desirable to use the lamp of 80 or more W/cm. For example, there are a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a metal halide lamp, etc., and there is also an ozone loess type with little ozone generating.

[0041] When hardening with heat, a general heat heating roller, a laminator, hot stamping, an electric heat board, a thermal head, laser, etc. can be used. Even if this is the same as that of the method used when piling up protective-layer-ed grant material and protective-layer grant material, it may differ.

[0042] As a laser beam mentioned above, laser, such as ion gas laser like an argon or a krypton, copper, gold and a metal vapor laser like cadmium, a ruby and solid state laser like YAG, or semiconductor laser like the gallium arseni emitted in a 750-870nm infrared region, can be used. However, in practice, semiconductor laser is effective in respec of small, a low cost, stability, reliability, endurance, and the ease of a modulation. As for protective-layer grant material, it is desirable to contain the material which absorbs a laser beam strongly in the system using laser. If a lase beam is irradiated at hot printing coloring matter supply material, a light energy is transformed into heat energy, and this absorptivity material will transmit the heat to an immediately near radiation-curing nature compound, and will b heated to the temperature hardened. This absorptivity material accomplishes a layer to an adhesion side with the protective-layer-ed grant material of a radiation-curing nature compound, and exists in it, and/or is mixed with a radiation-curing nature compound. It becomes irregular with the electrical signal showing the configuration of a protective-layer grant side, only the protective layer of the field which exists required is heated and hardened, and a laser beam forms a protective layer.

[0043]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it in more detail, unless the mai point of invention is exceeded, it is not limited to the following examples.

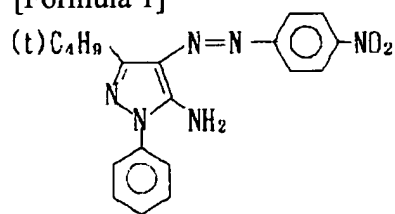
[0044] Production:[of protective-layer-ed / example / grant material] (1) - (6)

[Creation of hot printing coloring matter supply material (1)] Make into a base material the polyester film with 6 micrometers [in thickness], and a width of face of 50mm which prepared the heat-resistant slippage layer which becomes one side from heat-curing acrylic resin, and set in the gravure ink for black prints the side which prepared t heat-resistant slippage layer of this base material in the field of an opposite side to the ink constituent for coloring matter supply stratification of the detection mark of 10mm length, and the following composition. The coloring matt for sublimated type hot printing and a binder resin are variously changed, as shown in Table 1, and the coverage after dryness is 1.2 g/m². It applied to Junji Men by length of 100mm, and coloring matter supply material (1) was created so that it might become.

(Ink constituent for a hot printing coloring matter supply layer application)

Ink constituent for yellow layers Coloring matter (the following compound 1) . 3 (G) Polyvinyl Butyral () [DENKA Butyral 5000A] The DENKI KAGAKU KOGYO make 3 (g) Silicone oil (KFmade from Shin-etsu chemistry- 96) 0.05ml Toluene 50ml Methyl ethyl ketone 50ml Poly isocyanate (Takeda Chemical Industries bamboo NETOD 110N 0.05ml [0045]

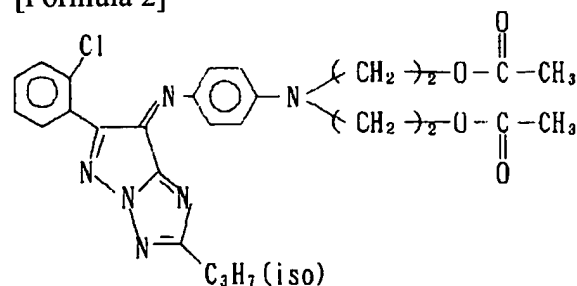
[Formula 1]



[0046]

Ink constituent for Magenta layers Coloring matter (the following compound 2) . 3 (G) Polyvinyl Butyral () [DENK Butyral 5000A] The DENKI KAGAKU KOGYO make 3 (g) Silicone oil (KFmade from Shin-etsu chemistry- 96) 0.05ml Toluene 50ml Methyl ethyl ketone 50ml Poly isocyanate (Takeda Chemical Industries bamboo NETOD 110N 0.05ml [0047]

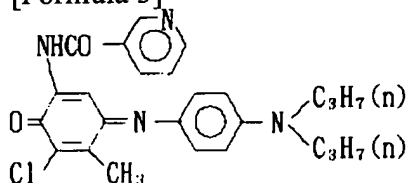
[Formula 2]



[0048]

Ink constituent for cyano layers Coloring matter (the following compound 3) . 3 (G) Polyvinyl Butyral () [DENKA Butyral 5000A] The DENKI KAGAKU KOGYO make 3 (g) Silicone oil (KFmade from Shin-etsu chemistry- 96) 0.05ml Toluene 50ml Methyl ethyl ketone 50ml Poly isocyanate (Takeda Chemical Industries bamboo NETOD 110N 0.05ml [0049]

[Formula 3]



[0050] [Creation of coloring matter television material (1)] On the base material shown in Table 1, the coloring matt television layer application liquid constituent of the following composition was applied so that the thickness after dryness might be set to 8 micrometers by the wire bar coating method, and hot printing coloring matter television material (1) was produced. Sample size was cut into 100mmx140mm.

[0051]

[Table 1]

表 1

| | |
|------------------------------|------------|
| 厚さ 0. 2 μm のゼラチン層 | |
| 厚さ 1 5 μm の低密度ポリエチレン層 | |
| 密度 0. 9 2 3 の低密度 | |
| ポリエチレン | 8 9. 6 重量% |
| T i O ₂ | 1 0 重量% |
| 群青 | 0. 4 重量% |
| からなる層 | |
| 上質紙 (厚さ 1 7 0 μm) | |
| 厚さ 1 5 μm の高密度ポリエチレン層 | |
| (密度 0. 9 6 の高密度ポリエチレン層からなる層) | |
| 厚さ 0. 2 μm のゼラチン層 | |
| (ゼラチン、シリカ、アルミナからなる層) | |

[0052]

(Constituent for a coloring matter television material application)

Polyester resin (product made from a TP220:Japan synthetic chemistry) 100g Silicone oil (product made from KF857:Shin-etsu chemistry) 0.1g Poly isocyanate (bamboo NETO D110-N:Takeda Chemical Industries make) 10g Methyl ethyl ketone 400ml Toluene Change the constituent for a coloring matter television material application of 100ml [creation of coloring matter television material (2)] coloring matter television material (1) to the following composition, and make it be the same as that of coloring matter television material (1). It produced.

(Constituent for a coloring matter television material application)

Polyvinyl butyral resin (Id REKKU BLS:Sekisui Chemical make) 100g Poly isocyanate (bamboo NETO D110-N:Takeda Chemical Industries make) 10g Methyl ethyl ketone 400ml Toluene It is the wire bar coating method about the coloring matter television layer application liquid constituent with a thickness of 760 micrometers same on a laminating type vinyl chloride card as coloring matter television material (1) at 100ml [creation of coloring matter television material (3)] sample size 85mmx54mm. It applied so that the thickness after dryness might be set to 8 micrometers, and hot printing coloring matter television material (3) was produced.

[Creation of coloring matter television material (4)] By sample size 85mmx54mm, the coloring matter television lay application liquid constituent with a thickness of 760 micrometers same on a laminating type vinyl chloride card as coloring matter television material (2) was applied so that the thickness after dryness might be set to 8 micrometers b the wire bar coating method, and hot printing coloring matter television material (4) was produced.

[Creation of coloring matter television material (5)] The coloring matter television layer application liquid constituent same on a white polyethylene-terephthalate film with a thickness of 100 micrometers as coloring matter television material (1) was applied so that the thickness after dryness might be set to 8 micrometers by the wire bar coating method, and hot printing coloring matter television material (5) was produced. Sample size was cut into 85mmx54mm

[Creation of coloring matter television material (6)] The coloring matter television layer application liquid constituent same on a white polyethylene-terephthalate film with a thickness of 100 micrometers as coloring matter television material (2) was applied so that the thickness after dryness might be set to 8 micrometers by the wire bar coating method, and hot printing coloring matter television material (6) was produced. Sample size was cut into 85mmx54mm

A coloring matter supply layer and a television layer should touch respectively coloring matter supply material (1) and coloring matter television material (1) - (6) obtained as mentioned above. It was made to pile each other up, and using the thermal head, on the conditions of output 0.3w / dot, and 12 dots/mm of dot densities, it came out two to 15 msec pulse width was changed in stairway, the photograph-of-his-face image was printed, and protective-layered grant material (1) - (6) was formed from the base material side of hot printing coloring matter supply material

[0053] Creation: [of protective-layer grant material] (1) - (7)

The protective-layer grant layer application liquid constituent of the following composition on a transparent polyethylene-terephthalate film with a thickness of 100 micrometers was applied so that the thickness after dryness might be set to 22 micrometers by the wire bar coating method, and hot printing coloring matter television material (1) - (6) was produced. Sample size was cut into 100mmx60mm.

(Constituent for a protective-layer grant layer application)

Binder resin (it indicates all over Table 2) . x g Radiation-curing nature compound (it indicates all over Table 2) y g

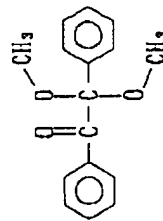
Reaction initiator (it indicates all over Table 2) z g Methyl ethyl ketone 400ml Toluene 100ml. [0054]

[Table 2]

表 2

| 保護層付 与材料No. | バインダー樹脂 | x (g) | 放射線硬化性化合物 | y (g) | 反応開始剤 | z (g) | 備 考 |
|----------------|----------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------|-----|
| 1 | ポリエステル樹脂 (TF220: 日本合成化学) | 60 | クレタックアクリレート (U-611A: 新中村化学) | 40 | イソキサリ7 651* : 日本がばい製 | 4 | 本発明 |
| 2 | " | " | 多官能アクリレート (M-309: 東亜合成化学) | " | " | " | " |
| 3 | ポリビニルアクリレート樹脂 (スレック BLS: 積水化学) | " | クレタックアクリレート (U-611A: 新中村化学) | " | " | " | " |
| 4 | ポリビニルアクリレート樹脂 (スレック BLS: 積水化学) アクリル樹脂 (タヤナール BR-87: 三菱レイヨン) | 12 + 48 | クレタックアクリレート(U-611A: BA: 新中村化学) + ペンタエリスリトールアクリレート | 16 + 24 | " | " | " |
| 5 | アクリル樹脂 (タヤナール BR-87: 三菱レイヨン) | 60 | " | " | " | " | " |
| 6 | 塩化ビニル/酢酸ビニル 共重合体 ポリビニルアクリレート樹脂 (スレック BLS: 積水化学) | 30 30 | " | " | " | " | " |
| 7 | ポリビニルアクリレート樹脂 (スレック BLS: 積水化学) アクリル樹脂 (タヤナール BR-87: 三菱レイヨン) | 12 + 48 | イソキサリ7 651 (イソキサリ 1600: 共栄社) | 40 | $\phi - S^+ - \phi - S - \phi$ PF ₆ ⁻ (FC-508, 3M) | " | " |

* イソキサリ7651(日本がばい製)



[0055] The field and protective layer which give a protective layer for produced protective-layer grant material (1) - and protective-layer-ed grant material (1) - (6) were piled up through 170-degree-C and 9kg pile/m², and the 1mm [/second] laminator, it exfoliated and the base material of protective-layer grant material was irradiated for 5 second after that using the mercury-vapor lamp of 400W from 50mm distance. Moreover, after piling up the field and protective layer which give a protective layer for arbitrary protective-layer grant material and protective-layer-ed grant material among the above-mentioned combination through the same laminator and irradiating for 5 seconds after that using the same mercury-vapor lamp, the base material of protective-layer grant material was exfoliated. The material obtained at this time was shown in the following table 3.

[0056] A protective layer etc. was not prepared at all about the example 1 of comparison, protective-layer-ed [2] grant material (3), and (6). It considered as the examples 1 and 2 of comparison at order.

The field of an imprint nature protective layer and the protective layer were piled up for the example 3 of comparison protective-layer-ed [4] grant material (3), and the imprinted type protective-layer grant material by the data card company of (6) and marketing through 170-degree-C and 9kg pile/m², and the 1mm [/second] laminator. It consider as the examples 3 and 4 of comparison at order.

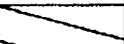
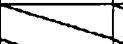

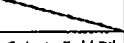
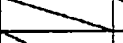

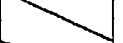
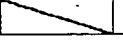
[0057] About the material obtained at this time, the detachability of a protective layer was checked by connivance. Ablation made the very easy thing O, and or it did not exfoliate, ablation made x what is not uniformly formed in the whole surface. Moreover, about the abrasion resistance of the protective layer of the obtained material, it is JIS. Using the nose-of-cam radius of 0.1mm, and the sapphire needle of 60 degrees of vertical angles, 100-300g were fluctuated

and the amount of loads was examined using the surface-hardness-test machine on move speed 5mm/a second of conditions, and was visually checked as indicated by K6718-1983. That to which the blemish was attached by ** and 100-150g in that to which the blemish was attached by O, and 150-200 in that to which the blemish was attached by and 200-300g in that to which a blemish was not attached at all was made into x. The result was shown in the follow table 3.

[0058]

[Table 3]

表 3

| No. | 保護層 付与材料No. | 被保護層 付与材料No. | 支持体剥離 のタイミング | 剥離性 | 耐摩擦性 | 備 考 |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|
| 1 | 1 | 1 | UV照射前 | ○ | ○～△ | 実施例 |
| 2 | " | 3 | " | ○ | ○～△ | " |
| 3 | " | 5 | " | ○ | ○～△ | " |
| 4 | 2 | 3 | " | ○ | ○ | " |
| 5 | 3 | 6 | " | ○ | ○ | " |
| 6 | 4 | 1 | " | ○ | ○ | " |
| 7 | " | 2 | " | ○ | ◎ | " |
| 8 | " | 3 | " | ○ | ○ | " |
| 9 | " | 4 | " | ○ | ◎ | " |
| 10 | " | 5 | " | ○ | ○ | " |
| 11 | " | 6 | " | ○ | ◎ | " |
| 12 | 5 | 6 | " | ○ | ○ | " |
| 13 | 6 | 2 | " | ○ | ○ | " |
| 14 | " | 3 | " | ○ | ○ | " |
| 15 | " | 4 | " | ○ | ○ | " |
| 16 | " | 6 | " | ○ | ○ | " |
| 17 | 7 | 5 | " | ○ | ○～△ | " |
| 18 | " | 6 | " | ○ | ○～△ | " |
| 19 | 1 | 1 | UV照射後 | ○ | ○～△ | " |
| 20 | 4 | 4 | " | ○ | ◎ | " |
| 21 | " | 6 | " | ○ | ◎ | " |
| 22 | 6 | 4 | " | ○ | ○ | " |
| 23 | 7 | 6 | " | ○ | ○～△ | " |
| 24 |  | 3 |  |  | × | 比較例 1 |
| 25 |  | 6 |  |  | × | " 2 |
| 26 | テーパー状に形成した保護層を有する材料 | 3 |  | ○ | × | " 3 |
| 27 | " | 6 |  | ○ | × | " 4 |

[0059] If the protective-layer grant material of this invention is used as shown in Table 3, it excels in productivity by simple operation, and the protective layer excellent in endurance, especially abrasion resistance can be further forme in protective-layer-ed grant material.

[0060]

[Effect of the Invention] If the protective-layer grant material of this invention is used, the protective layer excellent endurance, especially abrasion resistance can be formed in protective-layer-ed grant material. Moreover, if the protective-layer grant method using the protective-layer grant material of this invention is used, since it can carry ou by simple operation, the protective-layer grant method excellent in productivity can be offered.

[Translation done.]